

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. August 2005 (04.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/070972 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 2/22, 6/14,
H01B 1/12, C08L 79/02, C09D 5/24

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PI, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/000595

(22) Internationales Anmeldeatum:
21. Januar 2005 (21.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 003 784.1 23. Januar 2004 (23.01.2004) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): ORMECON GMBH [DE/DE]; Ferdinand-Harten-Str. 7, 22949 Ammersbek (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): WESSLING, Bernhard [DE/DE]; Wiesenweg 38, 22941 Bargteheide (DE).

(74) Anwälte: NOHLEN, Martin usw.; Uexküll & Stolberg, Beselerstr. 4, 22607 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL,

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweiibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DISPERSIONS OF INTRINSICALLY CONDUCTIVE POLYMERS, AND METHODS FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: DISPERSIONEN INTRINSISCH LEITFÄHIGER POLYMERE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a dispersion containing particles of at least one intrinsically conductive polymer, the size of the particles on average (weight) being less than 1 ?m. Said dispersion is characterised in that the dispersant is a liquid at room temperature, and a layer, film, or plate formed from the dispersion has a conductivity of > 100 S/cm once the dispersant has been removed. The invention also relates to a method for producing the inventive dispersion.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Dispersion, die Teilchen mindestens eines intrinsisch leitfähigen Polymers enthält, wobei die Teilchengröße im Mittel (Gewicht) weniger als 1 µm beträgt, und die dadurch gekennzeichnet ist, dass das Dispersionsmittel bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit ist und eine aus dieser Dispersion gebildete Schicht, Folie oder Platte nach Entfernen des Dispersionsmittels eine Leitfähigkeit von > 100 S/cm aufweist. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Dispersion.

WO 2005/070972 A1

Dispersionen intrinsisch leitfähiger Polymere
und Verfahren zu deren Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine stabile Dispersion, die Teilchen intrinsisch leitfähiger Polymere enthält, ein Verfahren zur Herstellung derselben sowie deren Verwendung zur Herstellung von Formteilen, Folien oder Beschichtungen.

Als leitfähige Polymere, die auch "intrinsisch leitfähige Polymere" bzw. "organische Metalle" genannt werden, bezeichnet man Stoffe, die aus niedermolekularen Verbindungen (Monomeren) aufgebaut sind, durch Polymerisation mindestens oligomer sind, also mindestens 3 Monomereinheiten enthalten, die durch chemische Bindung verknüpft sind, im neutralen (nicht leitfähigen) Zustand ein konjugiertes π -Elektronensystem aufweisen und durch Oxidation, Reduktion oder Protonierung (was oftmals als "dotieren" bezeichnet wird) in eine ionische Form überführt werden können, die leitfähig ist. Die Leitfähigkeit beträgt mindestens 10^{-7} S/cm.

- 2 -

Als Dotierungsmittel werden im Falle der Dotierung durch Oxidation z.B. Jod, Peroxide, Lewis- und Protonensäuren oder im Falle der Dotierung durch Reduktion z.B. Natrium, Kalium, Calcium eingesetzt.

Leitfähige Polymere können chemisch außerordentlich unterschiedlich zusammengesetzt sein. Als Monomere haben sich z.B. Acetylen, Benzol, Napthalin, Pyrrol, Anilin, Thiophen, Phenylensulfid, peri-Naphthalin und andere, sowie deren Derivate, wie Sulfo-Anilin, Ethylendioxythiophen, Thieno-thiophen und andere, sowie deren Alkyl- oder Alkoxy-Derivate oder Derivate mit anderen Seitengruppen, wie Sulfonat-, Phenyl- und andere Seitengruppen, bewährt. Es können auch Kombinationen der oben genannten Monomere als Monomer eingesetzt werden. Dabei werden z.B. Anilin und Phenylensulfid verknüpft und diese A-B-Dimere dann als Monomere eingesetzt. Je nach Zielsetzung können z.B. Pyrrol, Thiophen oder Alkylthiophene, Ethylendioxythiophen, Thieno-thiophen, Anilin, Phenylensulfid und andere miteinander zu A-B-Strukturen verbunden und diese dann zu Oligomeren oder Polymeren umgesetzt werden. Alternativ können auch zwei oder mehr, z. B. drei verschiedene Monomere gemeinsam polymerisiert werden.

Die meisten leitfähigen Polymere weisen einen mehr oder weniger starken Anstieg der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur auf, was sie als nicht-metallische Leiter ausweist. Einige wenige Vertreter dieser Stoffklasse zeigen zumindest in einem Temperaturbereich nahe Raumtemperatur ein metallisches Verhalten insfern, als die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur sinkt. Eine weitere Methode, metallisches Verhalten zu erkennen, besteht in der Auftragung der sogenannten "reduzierten Aktivierungsenergie" der Leitfähigkeit gegen die Temperatur bei niedrigen Temperaturen (bis nahe 0 K). Leiter mit einem metallischen Beitrag zur Leitfähigkeit zeigen eine positive Steigung der Kurve bei niedriger Temperatur. Solche Stoffe bezeichnet man als "organische Metalle".

Ein solches organisches Metall ist von Weßling et al. in Eur. Phys. J. E 2, 2000, 207-210 beschrieben worden. Dabei wurde der Übergang vom Zustand eines nicht-metallischen zu einem zumindest teilweise metallischen Leiter durch einen einstufigen Reib- bzw. Dispersionsvorgang nach vollendeter Synthese des intrinsisch leitfähigen Polymers bewirkt, dessen verfahrenstechnische Grundlage in der EP-A-0 700 573 beschrieben wird. Hierbei wird durch den Dispersionsvorgang auch die Leitfähigkeit erhöht, ohne dass die chemische Zusammensetzung des verwendeten leitfähigen Polymeren wesentlich verändert wurde.

Dem Stand der Technik sind zahlreiche Bemühungen zu entnehmen, die Leitfähigkeit deutlich zu erhöhen. Während normalerweise ein Leitfähigkeitsbereich von um und unter 5 S/cm nach der Synthese erreicht wird, erzielt man durch verschiedene Vorgehensweisen Werte von einigen 10, gelegentlich auch einigen 100 S/cm. Leitfähigkeitswerte von einigen 1.000 oder 10.000 S/cm, wie sie von Naarmann und Theophilou in Synthet. Met., 22, 1 (1987) vor 15 Jahren mit Polyacetylen aufgrund eines speziellen Polymerisationsverfahrens und anschließendem Verstrecken erreicht wurden, konnten mit anderen leitfähigen Polymersystemen bisher nicht erreicht werden. Das Verfahren von Naarmann et al. weist allerdings den Nachteil auf, dass es schwer durchzuführen und schwer zu reproduzieren ist. Außerdem führt es zu einem Produkt, das nicht luft- und oxidationsstabil und außerdem nicht weiterverarbeitbar ist.

Abgesehen von dem oben erwähnten einstufigen Verfahren der EP-A-0 700 573 sind die Verfahren des Standes der Technik dadurch gekennzeichnet, daß ausgewählte Dotierungsmittel oder ausgewählte Kombinationen von Dotierungsmitteln verwendet werden oftmals gefolgt von einem Verstrecken des gewonnenen Produktes. Einen guten Überblick über diese Verfahren geben neben Synthetic Metal (Special Issue, Vol. 65, Nos. 2-3, August 1994) auch die Beiträge von Epstein et al. und Heeger et al. (Handbook of Conductive Polymers, Skotheim, Eisenbanner, Reynolds (Hrsg.), M. Dekker, N.Y. 1998).

Fig 3.2 in Kohlman u. Epstein im soeben genannten Handbuch gibt einen sehr guten Überblick über die bisher erzielten Leitfähigkeitswerte, wobei die höheren Werte um 10^2 S/cm generell erst nach Verstrecken einer aus dem intrinsisch leitfähigen Polymer hergestellten Folie oder Faser erreicht werden.

Im Falle des Polyanilins geht man dabei z.B. so vor, daß man Anilin in wäßriger Salzsäure polymerisiert, wobei das Chlorid-Salz des protonierten Polyanilins entsteht. Dieses wird mittels einer starken Base, z.B. Ammoniak, zur Entfernung von HCl neutralisiert. Man erhält dadurch die sogenannte Emeraldinbase. Diese wird mit Kamphersulfonsäure in Gegenwart des giftigen m-Kresols in Xylol oder Chloroform gelöst. Anschließend wird aus dieser Lösung ein Film gegossen, der danach verstreckt wird. Nach dem Verstrecken erhält man eine Leitfähigkeit von einigen 10^2 S/cm.

Dieses als Sekundär-Dotierung ("secondary doping") bezeichnete Verfahren, siehe Mac Diarid und Epstein, Synth. Met. (Special Issue) Vol. 65, Nos. 2-3, August 1994, S. 103-116, wird in zahlreichen Varianten durchgeführt, u.a. in Arbeiten von Holland, Monkman et al. J. Phys. Condens. Matter 8 (1996), 2991-3002 oder Dufour, Pron et al., Synth. Met. (2003), No. 133-136, S. 63-68, wobei die Säure und das Sekundär-Dotierungsmittel ("secondary dopant") variiert werden. Mattes et al., US-A-6 123 883, haben in weiteren Varianten dieses Verfahrens Fasern erzeugt, die nach Verstrecken ebenfalls eine Leitfähigkeit von einigen 10^2 S/cm aufweisen.

Der oben erörterte Stand der Technik zeigt, dass Kamphersulfonsäure als das Dotierungsagens der Wahl angesehen wird.

Ebenso wird klar, daß die Mehrheit der Forscher echte Lösungen von leitfähigen Polymeren herzustellen versucht und anstrebt, die Kristallinität nach Entfernung des Lösungsmittels zu maximieren.

Angesichts der zahlreichen Veröffentlichungen ist es erstaunlich, daß keine Produkte mit diesen Leitfähigkeits-Eigenschaften kommerziell erhältlich sind. Dies liegt vor allem daran, daß die Leitfähigkeit nicht ausreichend reproduzierbar ist, aber auch daran, dass giftige Lösungsmittel bzw. Dispergiermittel verwendet werden müssen und dass das Produkt noch verstreckt werden muß.

Das oben erwähnte Dispersionsverfahren der EP-A-0 700 573, das diese Nachteile nicht aufweist, hat sich jedoch ebenfalls nicht als optimale Lösung erwiesen, Endprodukte mit einer Leitfähigkeit von deutlich mehr als 100 S/cm kommerziell bereitzustellen. Hinzu kommt, dass das Endprodukt bevorzugt ein thermoplastisches Polymerblend ist, das nur eine Konzentration an leitfähigem Polymer von in der Regel knapp unter 40 % aufweist. Die weitere Verarbeitung zu Produkten, z.B. Schichten, die entweder vorwiegend aus dem leitfähigen Polymer bestehen oder eine beliebige Matrix mit einer beliebigen Konzentration (entsprechend den Anforderungen an das damit herzustellende Produkt) enthalten, ist daher nicht möglich.

Es besteht daher nach wie vor die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem intrinsisch leitfähige Polymere sowie Produkte, die diese enthalten, hergestellt werden können, in denen das leitfähige Polymer eine hohe Leitfähigkeit ($> 10^2$ S/cm) ohne vorheriges Verstrecken aufweist, und mit dem eine nahezu unbeschränkte Formulierungsfreiheit besteht, so dass Substrate unterschiedlichster Natur und Form mit einem solchen leitfähigen Polymer beschichtet werden können bzw. Produkte unterschiedlichster Form und Zusammensetzung aus diesem hergestellt werden können.

Die obigen Aufgaben werden erfindungsgemäß durch eine stabile Dispersion gelöst, die Teilchen mindestens eines intrinsisch leitfähigen Polymers enthält, wobei die Teilchengröße im Mittel (Gewicht) weniger als 1 μm beträgt, und die dadurch gekennzeichnet ist, dass das Dispersionsmittel bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit ist und eine aus dieser Dispersion gebildete

Schicht, Folie oder Platte nach Entfernen des Dispersionsmittels eine Leitfähigkeit von > 100 S/cm aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der vorstehend genannten Dispersion, bei dem in dieser Reihenfolge

- (a) aus Monomeren ein intrinsisch leitfähiges Polymer hergestellt wird, wobei die Temperatur während der Polymerisation so geregelt wird, dass sie nicht über einen Wert von mehr als 5 °C oberhalb der Starttemperatur ansteigt,
- (b) das Produkt aus Stufe (a) in Gegenwart eines gegenüber dem leitfähigen Polymer inerten, nicht elektrisch leitfähigen, nicht-polymeren polaren Stoffes unter Anwendung ausreichender Scherkräfte aufgerieben und/oder dispergiert wird, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem leitfähigen Polymer und dem polaren Stoff 2:1 bis 1:10 beträgt,
- (c) das Produkt aus Stufe (b) in einem Dispersionsmittel dispergiert wird, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem leitfähigen Polymer und dem Dispersionsmittel kleiner als 1 : 10 ist.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Dispersion wie vorstehend genannt bzw. wie nach dem vorstehend genannten Verfahren erhalten zur Herstellung von Formteilen, selbsttragenden Folien oder Beschichtungen mit elektrischer Leitfähigkeit.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Patentansprüchen.

Der erfindungsgemäß erreichte Erfolg ist insbesondere deshalb als überraschend anzusehen, weil im Allgemeinen ein Dispergiervorgang als schädlich für die Leitfähigkeit des Polymers

angesehen wird. Denn die meisten Fachleute vermuten, dass die Ketten der leitfähigen Polymere bei der Dispergierung zerrissen werden, sodass die Elektronenleitung (entlang dieser Ketten) verschlechtert wird. Deshalb wird von ihnen wie oben zum Stand der Technik ausgeführt angestrebt, echte Lösungen von leitfähigen Polymeren herzustellen. Daneben wird auch die Verwendung von Dispergiermitteln und Zusatzstoffen im Allgemeinen als nachteilig angesehen, da sie die Barrieren für den Transport der Elektronen erhöhen und verstärken könnten. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wurden nun sogar zwei Dispergierschritte vorgeschlagen.

Ferner ist es als überraschend anzusehen, dass bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nach der ersten Dispergierstufe (Stufe (b)) nicht unbedingt eine vollständige Entfernung des gegebenenfalls vorhandenen nicht-leitenden Polymers notwendig ist, wie nachstehend näher erläutert wird.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen weisen ferner den Vorteil auf, dass sie stabil sind. Stabile erfindungsgemäße Dispersionen müssen daher nach ihrer Herstellung nicht sofort oder zumindest nach kurzer Zeit weiterverarbeitet werden, sondern können über längere Zeit, z. B. über mehrere Stunden, z. B. 5 - 10 Stunden, oder Tage, z. B. 1 - 3 Tage oder 4 - 6 Tage, oder Wochen, z. B. mehr als eine Woche bis zu mehreren Monaten, z. B. mehr als 1 Monat, vorzugsweise mehr als 3 Monate gelagert werden. Die vorstehenden Angaben zur Lagerung beziehen sich auf Umgebungsbedingungen.

Beispiele für erfindungsgemäß intrinsisch leitfähige Polymere sind die eingangs dieser Beschreibung genannten. Insbesondere können als Beispiele genannt werden: Polyanilin (PAni), Polythiophen (PTh), Poly(3,4-ethylendioxythiphene) (PEDT), Polydiacetylen, Polyacetylen (PAc), Polypyrrol (PPy), Polyisothianaphthen (PITN), Polyheteroarylenvinylen (PArV), wobei die Heteroarylengruppe z.B. Thiophen, Furan oder Pyrrol sein kann, Poly-p-phenylen (PpP), Polyphenylensulfid (PPS), Polyperinaphthalin (PPN), Polypythalocyanin (PPc) u.a., sowie deren Derivate

- 8 -

(die z.B. aus mit Seitenketten oder -gruppen substituierten Monomeren gebildet werden), deren Copolymere und deren physikalische Mischungen. Besonders bevorzugt sind Polyanilin (PA_ni), Polythiophen (PTh), Poly(3,4-ethylendioxythiophene) (PEDT), Polythieno-thiophen (PTT) und deren Derivate. Am meisten bevorzugt ist Polyanilin.

In Stufe (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im Allgemeinen nach den Vorschriften der EP-A-0 329 768 dispergierbares, intrinsisch leitfähiges Polymer, vorzugsweise Polyanilin, hergestellt. Insbesondere wird auf die in der EP-A-0 329 768 verwendeten Definitionen Bezug genommen. Diese gelten auch hierin im Zusammenhang mit der Durchführung von Stufe (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Vorzugsweise erfolgt die Steuerung der Temperatur in Stufe (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens, also während der Polymerisation, so, dass nicht nur wie in der EP-A-0 329 768 gefordert die Temperatur während der Polymerisation nicht über einen Wert von mehr als 5 °C oberhalb der Starttemperatur ansteigt, sondern auch die Geschwindigkeit des Temperaturanstiegs zu keiner Zeit während der Polymerisation mehr als 1 K/Minute beträgt. Bevorzugt ist die Führung der Reaktion so, dass der Temperaturanstieg von < 0,5 °C ist, wobei die Geschwindigkeit des Temperaturanstieges zu keiner Zeit mehr als 0,2 °K/min. beträgt.

Die erfindungsgemäß nach Stufe (a) erhaltenen (Zwischen-)Produkte weisen im Allgemeinen eine Leitfähigkeit von etwa 5 S/cm auf.

Die Zwischenprodukte aus Stufe (a) fallen im Allgemeinen als Pulver an, wobei 80 Gew.-% der Primärteilchen kleiner als 500 nm sind und wobei diese zu nicht mehr als 20 Gew.-% zu Aggregaten von mehr als 1 µm aggregiert sind. Dies kann man rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen am getrockneten Feststoff und lichtmikroskopischen Untersuchungen von Dispersionen in Polymerblends entnehmen.

Die lichtmikroskopische Untersuchung erfolgt, indem der erfindungsgemäße Feststoff direkt oder als Konzentrat mit Hilfe eines Innenmischers in einem Testpolymer dispergiert wird. Als Testpolymere eignen sich PCL oder PVC. Die Konzentration des zu dispergierenden Stoffs beträgt üblicherweise 0,5 Gew.-%. Die Mischung wird zu einem dünnen Film ausgepreßt. Man erkennt bei erfindungsgemäßen Rohstoffen eine gleichmäßig stark gefärbte, semi-transparente Substanz; die Färbung röhrt von den dispergierten Primärteilchen her. Zusätzlich erkennt man in einigen Fällen undispergierte Teilchen von 0,5-1 µm sowie einzelne größere Teilchen.

Nach Polymerisation und Aufarbeitung - wobei es nicht wesentlich ist, ob das erhaltene Polymer bereits vollständig trocken ist oder nicht - wird das Polymer in Stufe (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens in Gegenwart eines nicht-polymeren polaren Stoffes dispergiert bzw. mit diesem verrieben. Dabei hat der polare Stoff (der auch als "Dispersionshilfsstoff" bezeichnet werden könnte) folgende Eigenschaften:

- er hat eine Oberflächenspannung von mehr als 30 dyn/cm,
- er ist nicht elektrisch leitfähig (d.h. er weist eine elektrische Leitfähigkeit von weniger als 10^{-6} S/cm auf),
- er kann flüssig oder fest sein,
- er wirkt gegenüber dem eingesetzten leitfähigen Polymer inert, d.h. geht keine nennenswerten chemischen Reaktionen mit ihm ein; vor allem sind oxidative oder reduktive sowie Säure-Base-Reaktionen nicht erwünscht,
- er ist unter gewöhnlichen Bedingungen nicht unbedingt ein Dispersionshilfsmittel und fällt nicht unter die Stoffklasse der Tenside.

Beispiele für solche polaren Stoffe sind

- a) Festkörper: Bariumsulfat; Titandioxid, insbesondere ultrafeines Titandioxid mit einer Korngröße von weniger als 300 nm; organische Pigmente wie Pigment Gelb 18;

- b) inerte Lösungsmittel: Wasser, DMF, DMSO, γ -Butyrolacton, NMP und andere Pyrrolidon-Derivate, Dioxan, THF;

wobei diese Aufzählung beispielhaft und keineswegs limitierend ist.

Die Dispergierung bzw. das Aufreiben mit dem polaren Stoff kann im Allgemeinen in Dispergiervorrichtungen wie Schnellmischern (z.B. sog. Fluid-Mischern) oder unter Ultraschall, in einer Kugelmühle, Perlmühle, einem Zwei- oder Dreiwalzenstuhl oder einer Hochdruckdispergiervorrichtung (Typ Microfluidics) durchgeführt werden.

In Schnellmischern oder unter Ultraschall beträgt die Verarbeitungszeit mindestens 3 Minuten. In Kugelmühlen, auf Zwei- oder Dreiwalzen-Stühlen oder in anderen Aggregaten hoher Scherkraft wird eine längere Behandlungszeit, z.B. von mindestens 30 Minuten benötigt. Die gleichzeitige Anwendung eines elektrischen Feldes, insbesondere eines elektrischen Wechselfeldes mit Frequenzen zwischen 10 kHz und 10 GHz, kann von Vorteil sein; in diesem Fall werden meist mehr als 24 Stunden benötigt.

Der polare, nicht-leitfähige und gegenüber dem intrinsisch leitfähigen Polymer inerte Stoff wird in einer solchen Menge zugesetzt, daß sich zwischen dem leitfähigen Polymerpulver und dem polaren Stoff ein Gewichts-Verhältnis von 2:1 bis 1:10 ergibt.

Vorzugsweise ist bei der Durchführung von Stufe (b) ferner mindestens ein nicht-leitfähiges Polymer, insbesondere ein thermoplastisches Polymer vorhanden. Zum Beispiel kann Polyethylenterephthalat-Copolymer, kommerziell erhältlich von der Firma Eastman Kodak oder von der Degussa, oder ein Polymethylmethacrylat (PMMA) der Fa. Degussa verwendet werden. Die Anwesenheit des thermoplastischen Polymers erfordert die Durchführung der Dispergierung unter hoher Scherung und bei Temperaturen oberhalb von 50 °C, z.B. bei Temperaturen zwischen 50 und 200 °C oder zwischen 70 und 120 °C, beispielsweise bei etwa

90 °C. Nach dem Abkühlen erhält man dann eine feste Mischung, ein Polymerblend, das zwischen 20 und 60 Gew.-%, vorzugsweise etwa 35 Gew.-% leitfähiges Polymer enthält, bezogen auf die bei Raumtemperatur festen Bestandteile der Produktzusammensetzung aus Stufe (b), die das leitfähige Polymer, den polaren Stoff sowie gegebenenfalls weiteres nicht-leitfähiges Polymer umfasst. Das leitfähige Polymer weist nach Durchführung von Stufe (b) im Allgemeinen Leitfähigkeiten um etwa 60 S/cm auf.

Nach Stufe (b) kann der zugesetzte polare, inerte und nicht-leitfähige Stoff bzw. das ebenfalls vorhandene nicht-leitfähige Polymer durch Waschen oder Extrahieren teilweise oder nahezu vollständig entfernt werden. Vorzugsweise wird dieser Nachbehandlungsschritt nach dem Abschluss von Stufe (b) wie im vorstehenden Absatz beschrieben durchgeführt. Alternativ kann die Nachbehandlung aber auch schon während Stufe (b) einsetzen.

Die Nachbehandlung, die man auch als Konditionierung des Produkts aus Stufe (b) für die nachfolgende Dispergierstufe (c) bezeichnen könnte, hat den Zweck, das Produkt aus Stufe (b) für die nachfolgende Dispergierstufe (c) vorzubereiten (zu konditionieren). Zum Waschen bzw. Extrahieren können die unterschiedlichsten Stoffe verwendet werden, z.B. Aromaten, Alkohole, Ester, Ether, Ketone, z.B. Xylol, Toluol, Ethanol, Isopropanol, Chlorbenzol, Diisopropylether und dergleichen. Es können auch Lösemittel und Hilfsstoffe zugesetzt werden, die die nachfolgende Dispergierstufe (c) unterstützen. Dies können z.B. Xylol oder Chlorbenzol sowie Dodecylbenzolsulfonsäure (DBSH) sein.

Vorzugsweise wird während der Nachbehandlung des Produkts aus Stufe (b) der Anteil des leitfähigen Polymers in dem Produkt, bezogen auf die bei Raumtemperatur festen Bestandteile desselben, um mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% erhöht.

Alternativ kann ohne Reduzierung oder Entfernung des polaren Stoffes bzw. des thermoplastischen Polymers weitergearbeitet werden, z.B. wenn die weitere Verarbeitung und die Anwendung des

leitfähigen Polymeren nicht durch die Anwesenheit des zugesetzten Stoffes gestört wird. Die Leitfähigkeit des Polymerpulvers wird durch die Anwesenheit des polaren Stoffes bzw. des thermoplastischen Polymers nicht beeinträchtigt.

Bevorzugte Konzentrationen an leitfähigem Polymer, die nach Stufe (b) und Nachbehandlung erreicht werden, liegen zwischen 45 und 99 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung. Zum Beispiel kann das Produkt aus Stufe (b) eine feuchte Paste mit einem relativ hohen Anteil an Lösemittel bzw. Hilfsstoff sein, der in der Nachbehandlung verwendet wurde. Es ist also nicht erfindungswesentlich, während der Nachbehandlung verwendete Stoffe vor der Durchführung von Stufe (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens weitestgehend zu entfernen, jedoch kann dies in der industriellen Praxis von Vorteil sein.

Stufe (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist eine Dispergierung, die in einem organischen oder wässrigen Medium (Dispersionsmittel) stattfindet und im Allgemeinen bei Raumtemperatur oder davon nur unwesentlich verschiedener Temperatur durchgeführt wird. Als Dispersionsaggregate kommen insbesondere solche Maschinen in Frage, die in der Lage sind, hohe Dispersionsenergie in das System einzubringen. Dies können z. B. Anlagen wie Ultraturrax, Disolver, Perlmühlen, Kugelmühlen, Hochdruckdispersionsapparate wie solche vom Typ Microfluidics, oder Ultraschallanlagen sein.

Als Dispersionsmittel sind insbesondere solche Lösemittel geeignet, die eine Oberflächenspannung von mindestens 25 mN/m aufweisen. Die erfindungsgemäßen Dispersionsmittel sind bei Raumtemperatur flüssig und weisen insbesondere relative Viskositäten von < 10.000, z.B. < 5.000, und insbesondere < 1.000 auf.

Beispiele für erfindungsgemäße Dispersionsmittel sind Xylol, Chlorphenol, Dichloressigsäure, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Octanol, oder Benzylalkohol oder höhere Alkohole,

z. B. C₉ – C₂₀-Alkohole paraffinischer oder aromatischer Natur, bzw. Mischungen derselben.

Das bzw. die Dispersionsmittel werden dem Produkt aus Stufe (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer solche Menge zugesetzt, das, bezogen auf das intrinsisch leitfähige Polymer, ein Überschuss (Gewichtsverhältnis) von Dispergiertmittel vorliegt. Insbesondere ist das Gewichtsverhältnis zwischen dem leitfähigen Polymer und dem Dispergiertmittel kleiner als 1 : 10, vorzugsweise kleiner als 1 : 15, z.B. 1 : 18.

Als Produkt von Stufe (c) wird im Allgemeinen eine hochviskose Paste oder eine flüssige, niederviskose Dispersion mit einer Konzentration des leitfähigen Polymeren von im Allgemeinen nicht mehr als etwa 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Dispersion, erhalten. Vorzugsweise enthält die nach Stufe (c) erhaltene Dispersion geringe Anteile der in Stufe (b) verwendetem polaren Stoffe und nicht-leitfähigen Polymere, je nach dem Umfang der Konditionierung.

Zur Vorbereitung der Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersion bei der Herstellung von Formteilen, selbsttragenden Folien oder Beschichtungen mit elektrischer Leitfähigkeit können nach Stufe (c) oder alternativ während Stufe (c) Hilfs- und Zusatzstoffe zugesetzt werden. Dies können z.B. Viskositätsregler, Benetzungshilfen, Matrixpolymere wie Lackbindemittel, filmbildende Stoffe, Stabilisatoren, Vernetzungshilfsmittel, Verdunstungsregler wie Verdunstungsbeschleuniger oder Verdunstungshemmer oder weitere Hilfs- und Zusatzstoffe sein. Man erhält dann eine stabile Dispersion, die alle Komponenten enthält, die für die weitere Formgebung und die Eigenschaften des Produktes hilfreich oder entscheidend sind.

Die nach Stufe (c) einschließlich Nachbehandlung und Formulierung erhaltene Dispersion kann dann, gegebenenfalls nach Durchführung weiterer weiterer Dispersions- und Nachbehandlungsschritte, zur Herstellung von Formteilen, selbsttragenden Folien

oder Beschichtungen unterschiedlichster Schichtdicke mit elektrischer Leitfähigkeit verwendet werden (Formgebung).

Die Formgebung kann durch eine Reihe von Verfahren, wie Tauchen, Benetzung durch Tropfen, Sprühen, Spincoaten, Drucken (z.B. Siebdruck, Offsetdruck, Ink-Jet u. a.), Extrudieren, Gießen, Räkeln, Elektrospinnen, und andere erfolgen. Besonders bevorzugt ist die Formgebung durch Tauchen, Gießen, Tropfbenetzung, Spincoaten oder Drucken.

Die so erhaltenen Schichten, Beschichtungen, Folien, Platten oder anderen Form- oder Bauteile weisen nach Entfernen des Dispersionsmittels eine Leitfähigkeit von > 100 S/cm auf, vorzugsweise mindestens 200 S/cm, z. B. größer als 250 S/cm, insbesondere mindestens 500 S/cm, z. B. 200 bis 200.000 S/cm, 200 bis 20.000 S/cm oder 500 bis 10.000 S/cm, z.B. 300 bis 3.000 oder 500 bis 1000 S/cm.

Daneben sind die Teilchen der erfindungsgemäß Dispersion dadurch gekennzeichnet, dass das Röntgendiffraktogramm z.B. für Polyanilin ("dotiert" mit p-Toluolsulfonsäure) keine scharfen Reflexe aufweist und daß bei $2\theta = \text{ca } 3^\circ$ ein Reflex sichtbar ist, die bei Polyanilin aus erfindungsgemäß Dispersionen eine verglichen mit der breiten Reflektion bei $2\theta = \text{ca } 19^\circ$ mindestens ebenso hohe Intensität aufweist. Im Vergleich dazu zeigt das "rohe" Pulver aus Stufe (a) normalerweise dort keinen Peak bzw. nur sehr schwache Intensität, das Polyanilin nach dem ersten Reib-/Dispergiervorgang gemäß Stufe (b) zeigt immerhin eine deutliche Reflektion, diese ist aber im Vergleich zum Peak bei ca 19° schwächer.

Nach der zweiten Dispergierung gemäß Stufe (c) und nur für solche Dispersionen, die erfindungsgemäß ausgeführt werden und dementsprechend eine Leitfähigkeit von > 100 S/cm erlauben, wird dieser Reflex der eindeutig stärkste, und die anderen Reflexe werden mit steigender Leitfähigkeit zunehmend schwächer.

Durch die Formgebung bzw. Weiterverarbeitung können anti-statische oder leitfähige Beschichtungen, transparente und nicht transparente Elektroden, Lacke, die für die EMI-Abschirmung geeignet sind, Kontakte in der Elektronik oder "Source"; "Drain" oder "Gate" in Feldeffekttransistoren hergestellt werden, ebenso Antennen, Schwingkreise, logische Schaltungen, Leiter bzw. Gegenpole in Kondensatoren, Elektrolytkondensatoren oder so-genannte "Supercapacitors" und viele Funktionen wie die, die in der konventionellen Elektrotechnik und Elektronik von konventionellen Metallen, hoch dotierten Halbleitern der Elektroden bzw. redox-aktiven Schichten erfüllt werden, erfüllen.

Die Gegenstände, die das durch Trocknung oder durch Durchführung eines der oben beschriebenen Formgebungsverfahren zugänglich sind und das aus der erfindungsgemäßen Dispersion erhältliche leitfähige Polymer enthalten, sind eine Ausführungsform der Erfindung. Vorzugsweise bestehen die oben genannten Gegenstände im wesentlichen aus dem leitfähigen Polymer.

Beispielhaft seien folgende Anwendungen genannt:

- als elektrische Leiter (z.B. elektrischer Kontakt, elektrische Zuleitung, als Druckschalter, Elektroden etc.) oder Halbleiter,
- als Schutz vor statischen Aufladungen,
- zur Abschirmung von elektromagnetischen Wellen (EMI-Abschirmung),
- zur Absorption von Mikrowellen (für Abschirmungs- oder Erwärmungszwecke),
- zur Herstellung von Kondensatoren oder als Ersatz der Elektrolyte in Elektrolytkondensatoren,
- als Elektrode oder Elektrodenbestandteil in sogenannten "Supercapacitors" (Dieser Typ Kondensator wird auch als Doppelschichtkondensator (DLK) bezeichnet und ist durch die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht, oft auf Basis von Ruß und/oder Graphit gekennzeichnet. Im Englischen wird häufig auch von "electrochemical double layer capacitors" gesprochen.),

- 16 -

- zur Herstellung von Halbleiterbauelementen wie Dioden, Transistoren u.a.,
- als Photoleiter oder in der photovoltaischen Energieumwandlung,
- in Zusammensetzungen mit Metallen oder Halbmetallen oder in Zusammensetzungen mit verschiedenen leitfähigen Polymeren unter Ausnutzung des thermoelektrischen Effektes als Temperaturfühler (IR-Absorption) oder in der thermovoltaischen Energieumwandlung,
- als Sensoren,
- als Indikatoren, z.B. durch Elektrochromismus, Mikrowellenabsorption, thermoelektrische Kraft etc.,
- in Elektrolyse- oder Elektrosyntheseprozessen als elektrokatalytische Elektroden (z.B. in Brennstoffzellen),
- in der Photoelektrokatalyse oder -synthese und bei photovoltaischen Effekten,
- im Korrosionsschutz, z.B. beim anodischen Korrosionsschutz,
- als Elektroden in Akkumulatoren,
- als UV- und lichtstabile Pigmente.
- als Elektrode oder Zuleitung in Elektrolumineszenz-Anordnungen (z. B. als nicht-transparente sog. "Back-" oder als transparente sog. "Front-Elektrode")
- als Lochinjektionsschicht bzw. anodische Pufferschicht oder als transparente Anoden in organischen/polymeren Leuchtdioden oder Solarzellen

Die Erfindung soll durch die nachfolgend angeführten Ausführungsbeispiele näher erläutert werden, wobei diese in keiner Weise als den Umfang der Erfindung begrenzend verstanden werden sollen.

- 17 -

BEISPIELE

Beispiel 1 (Stufe (a))

Die zur Temperatursteuerung notwendige Kühlung wurde mit Kühlraten von mindestens 0,02 K/min, vorzugsweise 0,05 K/min erhalten. Die Kühlraten wurden durch Messung der Temperaturänderung bei aktivierter Kühlung an den jeweils verwendeten Reaktoren bestimmt, ohne dass die Reaktion in Gang gesetzt wurde.

300 ml Anilin wurde mittels 960 g Ammoniumperoxodisulfat (in Wasser gelöst) in Gegenwart von 1960 g p-Toluolsulfonsäure (pTs) in 9,5 l Wasser zu Polyanilin, das somit mit pTs "dotiert" ist, polymerisiert. Die Starttemperatur der Reaktion betrug 17,5 °C. Die Zugabe der Reaktanden erfolgte so, dass die Temperatur nicht um mehr als 5 °C anstieg und die Geschwindigkeit des Temperaturanstieg unterhalb von 1K/min. lag. Das ausgefallene rohe Polymer wurde gefiltert und dreimal mit 10%iger wässriger pTs-Lösung gewaschen, wonach jeweils filtriert wurde.

Ausbeute: 210-330 g, Leitfähigkeit (getrocknetes Pulver, kalt gepreßt): ca. 5 S/cm.

Beispiel 2a (Stufe(b))

Polyanilin wie in Beispiel 1 hergestellt wurde als trockenes Pulver mit den in der nachfolgenden Tabelle verwendeten Stoffen in dem jeweils angegebenen Verhältnis in einem Laborschneidmischer 3 Minuten lang intensiv dispergiert.

Nr.	Dispersionshilfsstoff	Verhältnis PAni: Dispersionshilfsstoff	Leitfähigkeit S/cm
2.1	Butyrolacton	1:0,5	30
2.2	Butyrolacton	1:1	40
2.3	Butyrolacton	1:2	65
2.4	Palitolgelb K0961	3:1	25
2.5	n-Methyl-2-pyrrolidon	3:1	30

Beispiel 2b (Stufe (b))

Das gemäß Beispiel 1 gewonnene Pulver wurde in einem Laborkneter mit PMMA in der Schmelze bei 90 °C dispergiert. Dabei wurde eine Polyanilin-Konzentration von ca. 40 Gew.-%, bezogen auf das Blend aus Polyanilin und Polymethylenmethacrylat, verwendet.

Nach dem Abkühlen zeigt das Polymerblend in der Regel eine Leitfähigkeit von 60 (+/- 20) S/cm.

Beispiel 3 (Nachbehandlung/Konditionierung)

200 g einer Vordispersion aus Beispiel 2 wurden in einer Wirbelschichtextraktionsanlage mit 1 l Xylol extrahiert. Dabei wurden ca. 400 g mit einem Restfeuchtegehalt von 70 Gew.-% erhalten.

Beispiel 4 (Stufe (c))

200 g Extraktionsrückstand aus Beispiel 3 wurden mit 600 g Xylol in einer Perlmühle 2,5 Stunden lang dispergiert. Es wurde eine hochviskose Paste mit einem Polyanilingehalt von ca. 4 Gew.-% erhalten.

Beispiel 5 (Nachbehandlung (Formulierung) und Formgebung)

10 g Paste aus Beispiel 4 wurde mit 10 g Dichloressigsäure und 10 g Dichlormethan unter Rühren verdünnt und in einer Spincoatinganlage mit einer Umdrehungszahl von 1500 U/min auf ein Glassubstrat aufgebracht. Es ergab sich nach Trocknung eine Schichtdicke von 150 nm mit einer Leitfähigkeit von 220 S/cm.

Beispiel 6 (Nachbehandlung / Konditionierung)

50 g einer Vordispersion aus Beispiel 2 wurden in einem Glaskolben 10 Minuten lang mit 300 ml Chlorbenzol gewaschen. Die Mischung wurde filtriert. Es wurde ein feuchter Rückstand mit einem Festkörpergehalt von 40 Gew.-% und einer rechnerischen Polyanilin-Konzentration von ca. 0,15 Gew.-% erhalten.

Beispiel 7 (Stufe (c))

0,2 g Filtrierrückstand aus Beispiel 6 wurden unter Ultraschall mit 10 ml Chlorphenol vermischt und 20 min mit einer Energiedichte von 500 W/m² beschallt. Es ergab sich eine stabile Dispersion.

Beispiel 8 (Nachbehandlung (Formulierung) und Formgebung)

Die Dispersion aus Beispiel 7 wurde mit 10 ml Chlorphenol verdünnt und hiervon 8 ml in eine Petrischale gegossen. Die Schale wurde bei einer Temperatur von 50 °C über 6 Stunden getrocknet. Es ergab sich ein freitragender Film von 25 µm Schichtdicke und einer Leitfähigkeit von 540 S/cm.

Patentansprüche

1. Dispersion, die Teilchen mindestens eines intrinsisch leitfähigen Polymers enthält, wobei die Teilchengröße im Mittel (Gewicht) weniger als 1 µm beträgt, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispersionsmittel bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit ist und eine aus dieser Dispersion gebildete Schicht, Folie oder Platte nach Entfernen des Dispersionsmittels eine Leitfähigkeit von > 100 S/cm aufweist.
2. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Leitfähigkeit mindestens 200 S/cm beträgt.
3. Dispersion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Leitfähigkeit 300 S/cm bis 3000 S/cm beträgt.
4. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyanilin, Polythiophen, Polythieno-thiophen, Polypyrrol, Copolymeren aus den Monomeren dieser Polymere und Polymeren oder Copolymeren aus den Derivaten dieser Monomeren.
5. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispersionsmittel eine relative Viskosität von < 10.000 aufweist.
6. Verfahren zur Herstellung einer Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem in dieser Reihenfolge
 - (a) aus Monomeren ein intrinsisch leitfähiges Polymer hergestellt wird, wobei die Temperatur während der Polymerisation so geregelt wird, dass sie nicht über einen Wert von mehr als 5 °C oberhalb der Starttemperatur ansteigt,

- 21 -

- (b) das Produkt aus Stufe (a) in Gegenwart eines gegenüber dem leitfähigen Polymer inerten, nicht elektrisch leitfähigen, nicht-polymeren polaren Stoffes unter Anwendung ausreichender Scherkräfte aufgerieben und/oder dispergiert wird, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem leitfähigen Polymer und dem polaren Stoff 2:1 bis 1:10 beträgt,
 - (c) das Produkt aus Stufe (b) in einem Dispersionsmittel dispergiert wird, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem leitfähigen Polymer und dem Dispersionsmittel kleiner als 1 : 10 ist.
7. Verfahren nach Abspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Geschwindigkeit des Temperaturanstiegs während Stufe (a) zu keiner Zeit während der Polymerisation mehr als 1 K/Minute beträgt.
 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (b) ferner mindestens ein nicht-leitfähiges Polymer vorhanden ist.
 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das nicht-leitfähige Polymer ein thermoplastisches Polymer ist.
 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Produkt aus Stufe (b) einer Nachbehandlung unterworfen wird.
 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des polaren Stoffes oder des nicht-leitfähigen Polymers im Produkt aus Stufe (b) während der Nachbehandlung durch Waschen oder Extrahieren vermindert wird.
 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass Lösemittel und/oder Hilfsstoffe zugesetzt

- 22 -

werden, die die nachfolgende Dispergierstufe (c) unterstützen.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Produkt aus Stufe (c) einer Nachbehandlung unterworfen wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass Viskositätsregler, Benetzungshilfen, Matrixpolymere, Stabilisatoren, Vernetzungshilfsmittel, Verdunstungsregler und/oder andere Hilfs- und Zusatzstoffe, die ein sich gegebenenfalls anschließendes Formgebungsverfahren unterstützen, zugesetzt werden.
15. Verfahren nach einem der Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatz vor oder während Stufe (c) erfolgt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Nachbehandlung des Produkts aus Stufe (b) und/oder während Dispergierstufe (c) ein organisches Lösemittel verwendet wird, das eine Oberflächenspannung von mehr als 25 mN/m aufweist.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Konzentration des leitfähigen Polymers während der Nachbehandlung des Produkts aus Stufe (b) um mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf die bei Raumtemperatur festen Bestandteile, erhöht.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispergierstufe(n) in einer Dispergierzvorrichtung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Kugelmühle, einer Perlmühle, einem Dreiwalzenstuhl und einer Hochdruckdispergiervorrichtung durchgeführt wird bzw. werden.

- 23 -

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergieren unter Ultraschall durchgeführt wird.
20. Verwendung einer Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder hergestellt gemäß dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 19 zur Herstellung von Formteilen, selbsttragenden Folien oder Beschichtungen mit elektrischer Leitfähigkeit.
21. Verwendung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Formteile, selbsttragenden Folien oder Beschichtungen Elektroden, Antennen, polymere Elektronikbauteile, Kondensatoren und Doppelschichtkondensatoren (DLK) sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F2/22 C08F6/14 H01B1/12 C08L79/02 C09D5/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F H01B C08L C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 403 913 A (MACDIARMID ET AL) 4 April 1995 (1995-04-04) example 2; table 2.1 -----	1-5
X	EP 0 446 943 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 18 September 1991 (1991-09-18) examples 1-4 -----	1-5
X	WO 94/27297 A (ZIPPERLING KESSLER & CO. ; WESSLING, BERNHARD; MERKLE, HOLGER, JR; BLA) 24 November 1994 (1994-11-24) page 1 - page 8; examples 1-3; table 2 -----	1-21
X	EP 0 329 768 A (ZIPPERLING KESSLER & CO) 30 August 1989 (1989-08-30) cited in the application examples 1-11 -----	6-21

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

18 May 2005

Date of mailing of the International search report

06/06/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marsitzky, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/000595

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5403913	A	04-04-1995	AU WO US	8120094 A 9505404 A2 5773568 A	14-03-1995 23-02-1995 30-06-1998
EP 0446943	A	18-09-1991	US CA EP JP	5135682 A 2037649 A1 0446943 A2 5051451 A	04-08-1992 16-09-1991 18-09-1991 02-03-1993
WO 9427297	A	24-11-1994	DE AT CA DE WO EP ES JP JP US	4317010 A1 158891 T 2162898 A1 59404224 D1 9427297 A1 0700573 A1 2108443 T3 3583427 B2 8510275 T 5720903 A	24-11-1994 15-10-1997 24-11-1994 06-11-1997 24-11-1994 13-03-1996 16-12-1997 04-11-2004 29-10-1996 24-02-1998
EP 0329768	A	30-08-1989	DE AT CA DE DE WO EP JP JP KR US	3729566 A1 145493 T 1321042 C 3855678 D1 3855678 T2 8902155 A1 0329768 A1 8019336 B 2500918 T 136280 B1 5567355 A	16-03-1989 15-12-1996 03-08-1993 02-01-1997 13-03-1997 09-03-1989 30-08-1989 28-02-1996 29-03-1990 15-06-1998 22-10-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000595

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES	IPK 7 C08F2/22	C08F6/14	H01B1/12
---	----------------	----------	----------

C08L79/02	C09D5/24
-----------	----------

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F H01B C08L C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 403 913 A (MACDIARMID ET AL) 4. April 1995 (1995-04-04) Beispiel 2; Tabelle 2.1 -----	1-5
X	EP 0 446 943 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 18. September 1991 (1991-09-18) Beispiele 1-4 -----	1-5
X	WO 94/27297 A (ZIPPERLING KESSLER & CO. ; WESSLING, BERNHARD; MERKLE, HOLGER, JR; BLA) 24. November 1994 (1994-11-24) Seite 1 - Seite 8; Beispiele 1-3; Tabelle 2 -----	1-21
X	EP 0 329 768 A (ZIPPERLING KESSLER & CO) 30. August 1989 (1989-08-30) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-11 -----	6-21

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erschelen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
18. Mai 2005	06/06/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nt, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Marsitzky, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000595

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5403913	A	04-04-1995	AU WO US	8120094 A 9505404 A2 5773568 A		14-03-1995 23-02-1995 30-06-1998
EP 0446943	A	18-09-1991	US CA EP JP	5135682 A 2037649 A1 0446943 A2 5051451 A		04-08-1992 16-09-1991 18-09-1991 02-03-1993
WO 9427297	A	24-11-1994	DE AT CA DE WO EP ES JP JP US	4317010 A1 158891 T 2162898 A1 59404224 D1 9427297 A1 0700573 A1 2108443 T3 3583427 B2 8510275 T 5720903 A		24-11-1994 15-10-1997 24-11-1994 06-11-1997 24-11-1994 13-03-1996 16-12-1997 04-11-2004 29-10-1996 24-02-1998
EP 0329768	A	30-08-1989	DE AT CA DE DE WO EP JP JP KR US	3729566 A1 145493 T 1321042 C 3855678 D1 3855678 T2 8902155 A1 0329768 A1 8019336 B 2500918 T 136280 B1 5567355 A		16-03-1989 15-12-1996 03-08-1993 02-01-1997 13-03-1997 09-03-1989 30-08-1989 28-02-1996 29-03-1990 15-06-1998 22-10-1996